

© EPODOC / EPO

PN - JP59146163 A 19840821  
 PD - 1984-08-21  
 PR - JP19830020924 19830209  
 OPD - 1983-02-09  
 TI - MANUFACTURING METHOD OF ELECTRODE FOR FUEL CELL  
 IN - SATOU KAZUNAO; MITSUTA KENROU  
 PA - MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
 EC - H01M4/88  
 IC - H01M4/88

© WPI / DERWENT

TI - Mfg. fuel battery cell electrode - by coating mixt. of porous conductive particles of carbon supporting catalyst and polymer on carbon substrate NoAbstract Dwg 1/1  
 PR - JP19830020924 19830209  
 PN - JP59146163 A 19840821 DW 198439 023pp  
 PA - (MITQ ) MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
 IC - H01M4/88  
 OPD - 1983-02-09  
 AN - 1984-241603 [39]

© PAJ / JPO

PN - JP59146163 A 19840821  
 PD - 1984-08-21  
 AP - JP19830020924 19830209  
 IN - MITSUTA KENROU; others: 01  
 PA - MITSUBISHI DENKI KK  
 TI - MANUFACTURING METHOD OF ELECTRODE FOR FUEL CELL  
 AB - PURPOSE: To manufacture the titled electrode that keeps the active point of a catalyst and applies effective water repellency by creating a catalytic layer on a base material, pressing, baking, and fluorinating it, and forming a graphite fluoride coat.  
 - CONSTITUTION: A catalytic layer 4 is created by coating a base material 3 whose principal component is carbon with a mixture between conductive porous particles whose principal component is the carbon that carries noble metals catalysts and water repellent polymer and is pressed and baked. Then the base material 3 that forms the catalytic layer 4, that is, an electrode 2 is inserted by a gas separation plate 1 for a compact single cell and a flat plate 5 and proper surface pressure is applied by a press plate 8. Subsequently, F2 gas or the mixed gas between the F2 gas and inert gas is supplied from an inlet tube 7 and is made to flow into the protruded and recessed flow path of the separation plate 1 from a manifold 10. The gas enters the electrode 2 and is discharged from an outlet tube 11. At the same time, a graphite fluoride coat is formed on the surface of carbon by heating a heating device 9 and fluorinating both the base material 3 and catalytic layer 4.  
 I - H01M4/88

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—146163

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/88

識別記号

庁内整理番号  
H 7268—5H

⑭ 公開 昭和59年(1984) 8月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 燃料電池用電極の製造方法

⑯ 特 願 昭58—20924

⑰ 出 願 昭58(1983) 2月9日

⑱ 発 明 者 光田憲朗  
尼崎市塚口本町8丁目1番1号  
三菱電機株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 佐藤一直

尼崎市塚口本町8丁目1番1号  
三菱電機株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱電機株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目2  
番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 葛野信一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池用電極の製造方法

2. 特許請求の範囲

カーボンを主成分とする基材に、貴金属触媒を担持したカーボンを主成分とする導電性多孔質粒子と撥水性ポリマーとの混合物を塗布して、上記基材に触媒層を作成する工程、この触媒層を作成した基材を加圧焼成する工程、及び上記触媒層を作成した基材をフッ素化してフッ化黒鉛の被膜を形成する工程を施す燃料電池用電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、燃料電池用電極の製造方法、特にその撥水性の改善に関するものである。

燃料電池に使用される電極は、一般に、カーボンを主成分とする基材に貴金属触媒を担持したカーボンを主成分とする導電性多孔質粒子と結着剤、撥水剤として加える撥水性ポリマーとの混合物をスプレー法や濾過法により塗布して触媒層を作成し、この触媒層を作成した基材を加圧焼成する

ことにより製造されている。燃料電池においては、反応は触媒、電解質、反応ガスの3者が共存する界面すなわち三相界面で起こる。したがって、反応ガスの経路となる基材には炭素繊維で構成された600ミクロン程度の紙状のガス透過性の構造物が用いられ、これにポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと略す)などのフッ素樹脂を用いて撥水处理を行ない、基材が電解質に濡れて反応ガスの透過を阻害することのないように工夫されている。また、触媒層に結着剤、撥水剤として加えた例えばPTFEなどの撥水性ポリマーは、三相界面を維持する上で重要な働きをしている。この撥水性ポリマーは基材に塗布するまでは粒子状であるが、加圧焼成する過程で溶融し、導電性多孔質粒子を結着するとともに導電性多孔質粒子上に撥水性を与え三相界面を形成することになる。したがって、導電性多孔質粒子と混合する撥水性ポリマーの比率と加圧焼成する過程での焼成温度は三相界面の形成に大きく影響し、電池特性とその長期安定性を大きく左右する。例えば撥水性が

リマーが少なすぎたり、焼成温度が低かった場合には、触媒層は電解質に濡れやすくなり、三相界面が維持できなくなる。また逆に撥水性ポリマーが多すぎたり、焼成温度が高すぎる場合には、触媒の活性点が撥水性ポリマーで覆われてしまって触媒の利用率が低くなり、良好な電池特性が得られないという問題が生じる。

このように、いかに撥水性を維持しつつ、触媒の活性点を最大限に利用するかが良好な電池特性とその長期安定性を維持するための重要な課題であるが、従来の方法では三相界面の形成は偶然に頼る所が多く、触媒の活性点を有効に利用することが困難であった。一方、基材に行なう撥水処理についても、炭素繊維を絶縁体であるPTFEなどの撥水性ポリマーで覆うことにより、基材と触媒層あるいは基材とガス分離板との接触抵抗を高めることになり、電池特性を低下させるなどの欠点があった。

この発明は上記のような従来のものの欠点を除去するためになされたもので、カーボンを主成分

(3)

装置の一部を取り除いて内部を示す側面図であり、電極面積100cm<sup>2</sup>程度の小形単セル試験用電極をフッ素化する場合について説明する。図において、(1)は小形単セル試験用のガス分離板、(2)は基材(3)と触媒層(4)とからなる電極、(5)は例えばカーボンよりなる平板、(6)はフッ素樹脂よりなる継手、(7)はフッ素樹脂よりなる導入管、(8)は押え板、(9)は加熱器、(10)はマニホールド、(11)は反対端のマニホールドに接続された導出管である。

この装置を用いての燃料電池用電極の製造方法を以下に示す。まず、カーボンを主成分とする基材(3)に、貴金属触媒を担持したカーボンを主成分とする導電性多孔質粒子と撥水性ポリマーとの混合物を塗布して触媒層(4)を作成し、これを加圧焼成する。なお、このとき加えるPTFEなどの撥水性ポリマーは導電性多孔質粒子の結着を目的としているので、従来例に比べて極めて少量である。次にこの触媒層(4)を形成した基材(3)すなわち電極(2)を小形単セル用のガス分離板(1)と平板(5)とではさみ、押え板(8)で8〜5kg/cm<sup>2</sup>程度の面圧をかけ

(5)

とする基材に、貴金属触媒を担持したカーボンを主成分とする導電性多孔質粒子と撥水性ポリマーとの混合物を塗布して、上記基材に触媒層を形成する工程、この触媒層を作成した基材を加圧焼成する工程、及び上記触媒層を作成した基材をフッ素化してフッ化黒鉛の被膜を形成する工程を施すことにより、触媒の活性点を維持しつつ、有効な撥水性を与えることを目的としている。

フッ化黒鉛はPTFEよりも撥水性に優れ、また極めて化学的安定性および熱的安定性に優れた材料として固体潤滑剤などに使用されている。フッ化黒鉛には2種類の安定化合物があり、その化学式は(CF)<sub>n</sub>と(C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>で表わされ、PTFEとは構造的にも物性的にも異なった物質である。フッ化黒鉛を形成する方法としては、カーボンをKPF<sub>2</sub>・2HF浴中で電解する湿式法とカーボンをフッ素雰囲気中で加熱する乾式法とがあるが、以下、後者の乾式法を用いた場合について図をもとに説明する。

図面はこの発明の一実施例にかかわるフッ素化

(4)

る。ガス分離板(1)に設けられた凹凸状の反応ガス流路にマニホールド(10)を当て、これにフッ素樹脂よりなる継手(6)および管(7)を接続し、加熱器(9)の中に入れる。導入管(7)を窒素ガスボンベ(図示せず)に接続し、窒素ガスを流し、導出管(11)より排出して、流路を清潔に保つ。次に、導入管(7)をフッ素ガスボンベ(図示せず)に接続し、フッ素ガスまたはフッ素ガスと例えばアルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスとの混合ガスを供給する。フッ素ガスはマニホールド(10)からガス分離板(1)の凹凸状の流路に流れ、そこから多孔質な電極に浸入し、導出管(11)から排出される。これと同時に加熱器(9)を200〜850℃で数分〜数十分程度加熱する。以上の工程により、基材(3)および触媒層(4)はフッ素化され、カーボンの表面にフッ化黒鉛の被膜が形成されるが、ガス分離板(1)の反応ガス流路の凸部に接する基材(3)はフッ素化されない。したがって、ガス分離板(1)と基材(3)との電子伝導性は保たれる。また、フッ素ガスはカーボンとのみ反応し、貴金属触媒とは反応しないので、触媒の

(6)

活性点をフッ化物の被膜で覆ってしまうことなく、活性点の付近に撥水性を与えることができる。

なお、どの程度の厚さのフッ化黒鉛の被膜が形成されるかは、フッ素化の原料供給するフッ素ガスの分圧や混合する不活性ガスの種類あるいは加熱の温度と時間に依存するが、導電性多孔質粒子の補綴や加える撥水性ポリマーの量に応じて最適な条件を選ぶことができる。

なお、上記実施例では乾式法によって基材(3)および触媒層(4)のフッ素化を行なったが、湿式法を用いてフッ素化してもよく、上記実施例と同様の効果を奏する。

また、上記実施例では小形の単セル電池用の電極(2)の製造法について説明したが、大形の複層形電池用の電極であってもよく、上記実施例と同様の効果を奏する。

また、触媒層(4)を形成した基材(3)を加圧焼成する工程とフッ素化してフッ化黒鉛の被膜を形成する工程は順序が逆であってもよく、上記実施例と同様の効果を奏する。

以上のように、この発明によればカーボンを主成分とする基材に、貴金属触媒を担持したカーボンを主成分とする導電性多孔質粒子と撥水性ポリマーとの混合物を塗布して、上記基材に触媒層を作成した基材を加圧焼成する工程、及び上記触媒層を作成した基材をフッ素化してフッ化黒鉛の被膜を形成する工程を施したので、触媒の活性点を維持しつつ、有効な撥水性を与えることが可能となる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

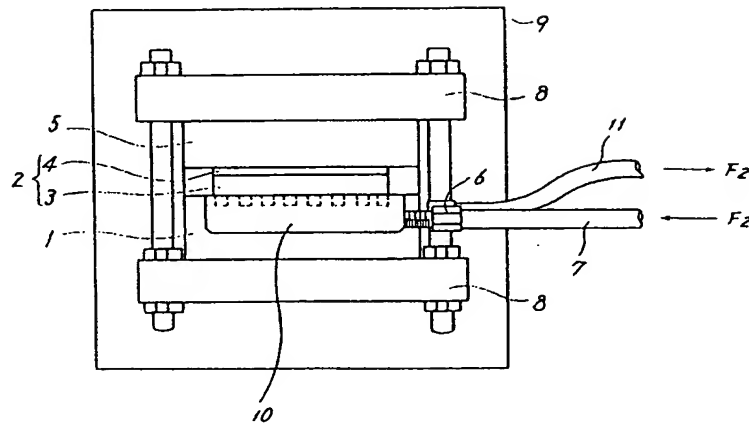
図面はこの発明の一実施例にかかわるフッ素化装置の一部を取り除いて内部を示す側面図である。

図において、(1)はガス分離板、(2)は電極、(3)は基材、(4)は触媒層、(5)は平板、(6)は継手、(7)は管、(8)は押え板、(9)は加熱器である。

代理人 葛野 信一

(7)

(8)



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**